

BUNDE●REPUBLIC●DEUTSCH●LAND●

EP 99 / 07208

09/763675



REC'D	09 DEC 1999
WIPO	PCT

## Bescheinigung

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Thermoplastische Formmassen für Kraftfahrzeug-Innenanwendungen"

am 1. Oktober 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 L und C 08 K der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 5. November 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Nummer: 198 45 317.5

Seiler

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BASF Aktiengesellschaft

1. Oktober 1998  
NAE 19980620 IB/XS/mo5

5

---

## Thermoplastische Formmassen für Kraftfahrzeug-Innenanwendungen

10

Die Erfindung betrifft glasfaserverstärkte thermoplastische Formmassen,  
15 Formteile daraus sowie die Verwendung der Formmassen zur Herstellung der Formteile.

Formteile aus polymeren Werkstoffen, die im Innenraum von Kraftfahrzeugen zur  
Anwendung kommen, müssen hohen Anforderungen bezüglich ihrer  
20 mechanischen Eigenschaften, ihrer Oberflächeneigenschaften, ihres  
Alterungsverhaltens sowie ihres Geruchsverhaltens genügen. Für die Herstellung  
von Formteilen für Kraftfahrzeug-Innenanwendungen werden bisher verschiedene  
polymere Werkstoffe verwendet.

25 Ein verwendeter Werkstoff ist glasfaserverstärktes ABS/PC (Polymer-Blend aus  
Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymer und Polycarbonat). Dieser Werkstoff weist  
jedoch eine nur unzureichende UV-Beständigkeit, ein schlechtes Wär-  
mealterungsverhalten (Zähigkeit und Bruchdehnung nach Wärmelagerung),  
ungünstige Oberflächeneigenschaften sowie insbesondere ein schlechtes Ge-  
30 ruchsverhalten auf. Unter Geruchsverhalten wird die Neigung von Werkstoffen  
verstanden, nach einer Temperatur- und Klimalagerung von festgelegter Dauer  
flüchtige Bestandteile abzugeben, die einen wahrnehmbaren Geruch aufweisen.

Als weiterer Werkstoff kommt glasfaserverstärktes, zähmodifiziertes SMA  
35 (Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymer) zum Einsatz. Auch SMA weist nur

unzureichende Oberflächeneigenschaften, eine schlechte Wärmealterungs-  
beständigkeit sowie ein schlechtes Geruchsverhalten auf.

Die vorstehend genannten Werkstoffe weisen zudem eine nur schlechte  
5 Wärmeformbeständigkeit auf, die in einer nur geringen Vicat B-  
Erweichungstemperatur (Vicat B < 130°C) zum Ausdruck kommt. Eine gute  
Wärmeformbeständigkeit und Wärmealterungsbeständigkeit der eingesetzten  
Werkstoffe ist jedoch essentiell, da sich der Kraftfahrzeug-Innenraum,  
insbesondere unter Einwirkung von Sonnenstrahlung, erheblich aufheizen kann.

10

Die vorstehend genannten Nachteile konnten mit Polymerwerkstoffen auf der  
Basis von PBT/ASA/PSAN (Polymerblends aus Polybutylenterephthalat, Acrylni-  
tril/Styrol/Acrylsäureester-Copolymer und Polystyrol/Acrylnitril-Copolymer)  
behoben werden. Solche Werkstoffe sind in DE-A 39 11 828 allgemein offenbart.  
15 Die Ausführungsbeispiele beziehen sich auf Formmassen mit einem hohen  
Acrylnitril-Anteil der PSAN-Copolymere. Formteile aus diesen Formmassen  
weisen jedoch ebenfalls ein schlechtes Emissionsverhalten auf.

Aufgabe der Erfindung ist es, für die Herstellung von Formteilen, die im  
20 Innenraum von Kraftfahrzeugen eingesetzt werden, geeignete Formmassen zur  
Verfügung zu stellen, die ein günstiges Eigenschaftsprofil hinsichtlich ihrer  
mechanischen, optischen und sensorischen Eigenschaften sowie insbesondere eine  
gute Wärmeformbeständigkeit, Wärmealterungsbeständigkeit und ein gutes  
Emissionsverhalten und/oder Geruchsverhalten aufweisen.

25

Gelöst wird die Aufgabe durch eine glasfaserverstärkte thermoplastische  
Formmasse, enthaltend, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis D und  
gegebenenfalls E und F, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

30 a) 10 bis 97 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polyesters als Komponente  
A,

b) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines teilchenförmigen Pfropfcopolymerisats mit einer Glasübergangstemperatur der Weichphase unterhalb von 0°C und einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 1000 nm als Komponente B,

5

c) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Copolymerisats aus den Monomeren

c1) 50 bis 90 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren als Komponente C1 und

10

c2) 10 bis 25 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril als Komponente C2,

als Komponente C,

15

d) 1 bis 50 Gew.-% Glasfasern als Komponente D,

e) 0 bis 25 Gew.-% weitere, mit den Komponenten A und/oder C homogen mischbare oder in diesen dispergierbare, verträgliche Polymere als Komponente E,

20

f) 0 bis 10 Gew.-% übliche Zusatzstoffe wie UV-Stabilisatoren, Ruß, Pigmente, Oxidationsverzögerer, Gleit- und Entformungsmittel als Komponente F.

25

Als Komponente A enthält die erfindungsgemäße Formmasse 10 bis 97 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-% eines aromatischen Polyesters. Die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthaltenen Polyester sind an sich bekannt.

30

Die Herstellung der Polyester kann durch Reaktion von Terephthalsäure, deren

Estern oder anderer esterbildender Derivate mit 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol bzw. 1,2-Ethandiol in an sich bekannter Weise erfolgen.

5 Bis zu 20 mol-% der Terephthalsäure können durch andere Dicarbonsäuren ersetzt werden. Nur beispielsweise seien hier Naphthalindicarbonsäuren, Isophthalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und Cyclohexandicarbonsäuren, Mischungen dieser Carbonsäuren und esterbildende Derivate derselben genannt.

10 Auch bis zu 20 mol-% der Dihydroxyverbindungen 1,4-Butandiol, 1,3 Propandiol bzw. 1,2-Ethandiol können durch andere Dihydroxyverbindungen, z.B. 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Di(hydroxymethyl)cyclohexan, Bisphenol A, Neopentylglykol, Mischungen dieser Diole sowie esterbildende Derivate derselben ersetzt werden.

15 Bevorzugte aromatische Polyester sind Polyethylterephthalat (PET), Polytrimethylterephthalat (PTT) und insbesondere Polybutylterephthalat (PBT), die ausschließlich aus Terephthalsäure und den entsprechenden Diolen 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol gebildet sind. Die aromatischen Polyester können auch ganz oder teilweise in Form von Polyester-Recyclaten, wie  
20 PET-Mahlgut aus Flaschenmaterial oder aus Abfällen der Flaschenherstellung eingesetzt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht die Komponente A aus

25 a1) 60 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 95 Gew.-% Polybutylterephthalat und

a2) 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% Polyethylterephthalat.

30 Als Komponente B enthält die erfindungsgemäße Formmasse 1 bis 50 Gew.-%,

bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere  
 2 bis 10 Gew.-% mindestens eines teilchenförmigen Pfropfcopolymerisats mit  
 einer Glasübergangstemperatur der Weichphase unterhalb von 0°C und einer  
 mittleren Teilchengröße von 50 bis 1000 nm.

5

Vorzugsweise handelt es sich bei Komponente B um ein Pfropfcopolymerisat aus

b1) 50 bis 90 Gew.-% einer teilchenförmigen Pfropfgrundlage B1 mit einer  
 Glasübergangstemperatur unterhalb 0°C und

10

b2) 10 bis 50 Gew.-% einer Pfropfaufgabe B2 aus den Monomeren

b21) 50 bis 90 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren als  
 Komponente B21 und

15

b22) 10 bis 49 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril als  
 Komponente B22.

20

Die teilchenförmige Pfropfgrundlage B1 kann aus 70 bis 100 Gew.-% eines  
 konjugierten Diens und 0 bis 30 Gew.-% eines difunktionellen Monomeren mit  
 zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen bestehen. Solche  
 Pfropfgrundlagen werden beispielsweise bei ABS-Polymeren oder MBS-  
 Polymeren als Komponente B eingesetzt.

25

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die Pfropf-  
 grundlage B1 aus den Monomeren

b11) 75 bis 99,9 Gew.-% eines C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylesters der Acrylsäure als  
 Komponente B11,

30

b12) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen Monomeren

mit mindestens zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen als Komponente B12 und

5           b13)    0 bis 24,9 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomere als Komponente B13.

Bei der Pfropfgrundlage B1 handelt es sich um ein Elastomeres, welches eine Glasübergangstemperatur von bevorzugt unterhalb -20°C, besonders bevorzugt unterhalb -30°C aufweist.

10

Für die Herstellung des Elastomeren werden als Hauptmonomere B11 Ester der Acrylsäure mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 4 bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente eingesetzt. Besonders bevorzugte Monomere B11 sind iso- und n-Butylacrylat sowie 2-Ethylhexylacrylat, von denen die beiden

15           letzten genannten besonders bevorzugt sind.

Neben den Estern der Acrylsäure werden als vernetzendes Monomer B12 0,1 bis 10, bevorzugt 0,1 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 4 Gew.-% eines polyfunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen, nicht kon-

20           jugierten Doppelbindungen eingesetzt. Beispiele sind Divinylbenzol, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodecylacrylat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat, von denen die beiden zuletzt genannten besonders bevorzugt sind.

25           Neben den Monomeren B11 und B12 können am Aufbau der Pfropfgrundlage B1 noch bis zu 24,9, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomere, vorzugsweise Butadien-1,3, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylester der Methacrylsäure oder Mischungen dieser Monomeren beteiligt sein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform

30           enthält die Pfropfgrundlage B1 kein Butadien-1,3, insbesondere besteht die Pfropfgrundlage B1 ausschließlich aus den Komponenten B11 und B12.

Auf die Pffropfgrundlage B1 ist eine Pffropfaufgabe B2 aus den Monomeren

5           b21)     50 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-%, besonders  
bevorzugt 65 bis 80 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren  
als Komponente B21 und

10           b22)     10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, besonders  
bevorzugt 20 bis 35 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder  
deren Mischungen

aufgepfropft.

15           Beispiele für vinylaromatische Monomere sind unsubstituiertes Styrol und  
substituierte Styrole wie  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Chlorstyrol und p-Chlor- $\alpha$ -Me-  
thylstyrol. Bevorzug sind unsubstituiertes Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol, besonders  
bevorzugt ist unsubstituiertes Styrol.

20           Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung beträgt die mittlere Teilchengröße  
der Komponente B 50 bis 200 nm, bevorzugt ca. 100 nm.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung beträgt die mittlere  
Teilchengröße der Komponente B 200 bis 1000 nm, bevorzugt ca. 500 nm.

25           Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die  
Teilchengrößenverteilung der Komponente B bimodal, wobei die Komponente B  
zu 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt zu 30 bis 90 Gew.-% , besonders bevorzugt zu  
50 bis 75 Gew.-% aus einem kleinteiligen Pffropfcopolymerisat mit einer mittleren  
Teilchengröße von 50 bis 200 nm, bevorzugt ca. 100 nm und zu 10 bis 90 Gew.-  
30           %, bevorzugt zu 10 bis 70 Gew.-% ,besonders bevorzugt zu 25 bis 50 Gew.-%  
aus einem großteiligen Pffropfcopolymerisat mit einer mittleren Teilchengröße von



250 bis 1000 nm, bevorzugt ca. 500 nm, besteht.

Als mittlere Teilchengröße bzw. Teilchengrößenverteilung werden die aus der integralen Massenverteilung bestimmten Größen angegeben. Bei den erfindungsgemäßen mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um die Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 - 796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugennessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als  $d_{50}$ -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, der dem  $d_{50}$ -Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der  $d_{50}$ -Wert. Zur Charakterisierung der Breite der Teilchengrößenverteilung der Kautschukteilchen werden neben dem  $d_{50}$ -Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden  $d_{10}$ - und  $d_{90}$ -Werte herangezogen. Der  $d_{10}$ - bzw.  $d_{90}$ -Wert der integralen Massenverteilung ist dabei entsprechend dem  $d_{50}$ -Wert definiert mit dem Unterschied, daß sie auf 10 bzw. 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient

$$\frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} = Q$$

stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar. Als Komponente A erfindungsgemäß verwendbare Emulsionspolymerisate A weisen vorzugsweise Q-Werte kleiner als 0,5, insbesondere kleiner als 0,35 auf.

Das Pfropfcopolymerisat B ist im allgemeinen ein- oder mehrstufig, d.h. ein aus einem Kern und einer oder mehreren Hüllen aufgebautes Polymerisat. Das

Polymerisat besteht aus einer Grundstufe (Pfropfkern) B1 und einer oder - bevorzugt - mehreren darauf gepfropften Stufen B2 (Pfropfauflage), den sogenannten Pfropfstufen oder Pfropfhüllen.

5 Durch einfache Pfropfung oder mehrfache Pfropfung können eine oder mehrere Pfropfhüllen auf die Kautschukteilchen aufgebracht werden, wobei jede Pfropfhülle eine andere Zusammensetzung haben kann. Zusätzlich zu den pfropfenden Monomeren können polyfunktionelle vernetzende oder reaktive Gruppen enthaltende Monomere mit aufgepfropft werden (s. z.B. EP-A 0 230  
10 282, DE-A 36 01 419, EP-A O 269 861).

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dienen als Pfropfgrundlage B1 vernetzte Acrylsäureester-Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C. Die vernetzten Acrylsäureester-Polymerisate sollen vorzugsweise eine  
15 Glasübergangstemperatur unter -20°C, insbesondere unter -30°C, besitzen.

Prinzipiell ist auch ein mehrschaliger Aufbau des Pfropfcopolymerisats möglich, wobei mindestens eine innere Schale eine Glasübergangstemperatur von unter 0°C und die äußerste Schale eine Glasübergangstemperatur von mehr als 23°C  
20 aufweisen sollte.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Pfropfauflage B2 aus mindestens einer Pfropfhülle und die äußerste Pfropfhülle davon hat eine Glasübergangstemperatur von mehr als 30°C, wobei ein aus den Monomeren der  
25 Pfropfauflage B2 gebildetes Polymer eine Glasübergangstemperatur von mehr als 80°C aufweisen würde.

Geeignete Herstellverfahren für Pfropfcopolymerisate B sind die Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation. Bevorzugt werden die  
30 Pfropfcopolymerisate B durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestellt,

5

10

15

20

25

30

Als vinylaromatische Monomere sind die oben stehend genannten Monomere C1 und die oben stehend als Komponente B21 genannten vinylaromatischen

Monomere geeignet. Vorzugsweise ist Komponente C ein amorphes Polymerisat, wie es vorstehend als Pfropfaufgabe B2 beschrieben ist. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird als Komponente C ein Copolymerisat von Styrol und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol mit Acrylnitril verwendet. Der Acrylnitrilgehalt in diesen Copolymerisaten der Komponente C liegt dabei nicht oberhalb 25 Gew.-% und beträgt im allgemeinen 10 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 22 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 19 Gew.-%, insbesondere 15 bis 19 Gew.-%. Zur Komponente C zählen auch die bei der Pfropfcopolymerisation zur Herstellung der Komponente B entstehenden freien, nicht gepfropften Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate. Je nach den bei Pfropfcopolymerisation für die Herstellung der Pfropfcopolymerisats A gewählten Bedingungen kann es möglich sein, daß bei der Pfropfcopolymerisation schon ein hinreichender Anteil an Komponente C gebildet worden ist. Im allgemeinen wird es jedoch erforderlich sein, die bei der Pfropfcopolymerisation erhaltenen Produkte mit zusätzlicher, separat hergestellter Komponente C abzumischen.

Bei dieser zusätzlichen, separat hergestellten Komponente C kann es sich vorzugsweise um ein Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat, ein  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat oder ein  $\alpha$ -Methylstyrol/Styrol/Acrylnitril-Terpolymerisat handeln. Wesentlich ist, daß der Gehalt an Acrylnitril in den Copolymerisaten C 25 Gew.-%, insbesondere 19 Gew.-% nicht übersteigt. Die Copolymerisate können einzeln oder auch als Gemisch für die Komponente C eingesetzt werden, so daß es sich bei der zusätzlichen, separat hergestellten Komponente C der erfindungsgemäßen Formmassen beispielsweise um ein Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat (PSAN) und einem  $\alpha$ -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat handeln kann. Auch der Acrylnitrilgehalt der verschiedenen Copolymerisate der Komponente C kann unterschiedlich sein. Vorzugsweise besteht die Komponente C jedoch nur aus einem oder mehreren Styrol/Acrylnitril-Copolymerisaten, wobei die Copolymerisate einen unterschiedlichen Gehalt an Acrylnitril aufweisen können. In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform besteht die Komponente C aus nur einem

# Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat.

Als Komponente D enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 45 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% an Glasfasern. Dabei handelt es sich um kommerziell erhältliche Produkte.

Diese haben in der Formmasse im allgemeinen eine mittlere Länge von 0,1 bis 0,5 mm, vorzugsweise 0,1 bis 0,4 mm und einen Durchmesser im Bereich von 6 bis 20  $\mu\text{m}$ . Besonders bevorzugt sind Glasfasern aus E-Glas. Zur Erzielung einer besseren Haftung können die Glasfasern mit Organosilanen, Epoxisilanen oder anderen Polymerüberzügen beschichtet sein.

Als Komponente E können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 25 Gew.-% weitere, mit den Komponenten A und/oder C homogen mischbare oder in diesen dispergierbare Polymere enthalten. Es können beispielsweise einschlägig übliche (gepfropfte) Kautschuke Verwendung finden, wie Ethylen-Vinylacetat-Kautschuke, Siliconkautschuke, Polyetherkautschuke, hydrierte Dienkautschuke, Polyalkenamerkautschuke, Acrylatkautschuke, Ethylen-Propylen-Kautschuke, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke und Butylkautschuke, Methylmethacrylat-Butadien-Styrol (MBS)-Kautschuke, Methylmethacrylat-Butylacrylat-Styrol-Kautschuke, sofern diese mit der aus den Komponenten A, B und C gebildeten Mischphase mischbar bzw. in dieser dispergierbar sind. Bevorzugt werden Acrylatkautschuk, Ethylen-Propylen(EP)-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Dien(EPDM)-Kautschuk Verwendung finden. In Frage kommen ferner mit der aus den Komponenten B und C gebildeten Mischphase verträgliche bzw. mischbare Polymere oder Copolymere wie Polycarbonate, Polymethacrylate, insbesondere PMMA, Polyphenylenether oder syndiotaktisches Polystyrol. In Frage kommen ferner Reaktivkautschuke, die an den Polyester (Komponente A) über eine kovalente Bindung anbinden, wie mit Säureanhydriden, wie Maleinsäureanhydrid, oder Epoxy-Verbindungen, wie Glycidyl-Methacrylat,

gepfropfte Polyolefinkautschuke und/oder partikuläre Acrylatkautschuke. Schließlich ist auch die Verwendung eines oder mehrerer Polymere bzw. Copolymere möglich, die in der Grenzfläche zwischen der aus den Komponenten B und/oder C gebildeten amorphen Phase und der aus der Komponente A gebildeten kristallinen oder teilkristallinen Phase vorliegen und so für eine bessere Anbindung der beiden Phasen sorgen. Beispiele solcher Polymere sind Pfcopopolymere aus PBT und PSAN oder segmentierte Copolymere wie Block-Copolymere oder Multiblock-Copolymere aus mindestens einem Segment aus PBT mit  $M_w > 1000$  und mindestens einem Segment aus PSAN oder einem mit PSAN verträglichen/mischbaren Segment mit  $M_w > 1000$ .

Als Komponente F enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 10 Gew.-% übliche Zusatzstoffe. Als solche Zusatzstoffe seien beispielsweise genannt: UV-Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe, Pigmente, Färbemittel, Keimbildungsmittel, Antistatika, Antioxidantien, Stabilisatoren zur Verbesserung der Thermostabilität, zur Erhöhung der Lichtstabilität, zum Anheben der Hydrolysebeständigkeit und der Chemikalienbeständigkeit, Mittel gegen die Wärmezersetzung und insbesondere die Schmier/Gleitmittel, die für die Herstellung von Formkörpern bzw. Formteilen zweckmäßig sind. Das Eindosieren dieser weiteren Zusatzstoffe kann in jedem Stadium des Herstellungsprozesses erfolgen, vorzugsweise jedoch zu einem frühen Zeitpunkt, um frühzeitig die Stabilisierungseffekte (oder anderen speziellen Effekte) des Zusatzstoffes auszunutzen. Wärmestabilisatoren bzw. Oxidationsverzögerer sind üblicherweise Metallhalogenide (Chloride, Bromide, Iodide), die sich von Metallen der Gruppe I des Periodensystems der Elemente ableiten (wie Li, Na, K, Cu).

Geeignete Stabilisatoren sind die üblichen gehinderten Phenole, aber auch Vitamin E bzw. analog aufgebaute Verbindungen. Auch HALS-Stabilisatoren (Hindered Amine Light Stabilizers), Benzophenone, Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und andere Verbindungen sind geeignet (beispielsweise Irganox®, Tinuvin®, wie

Tinuvin® 770 (HALS-Absorber, Bis (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat) oder Tinuvin®P (UV-Absorber - (2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol), Topanol®). Diese werden üblicherweise in Mengen bis zu 2 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgemisch) verwendet.

5

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester bzw. allgemein höhere Fettsäuren, deren Derivate und entsprechende Fettsäuregemische mit 12 - 30 Kohlenstoffatomen. Die Mengen dieser Zusätze liegen im Bereich von 0,05 - 1 Gew.-%.

10

Auch Siliconöle, oligomeres Isobutylen oder ähnliche Stoffe kommen als Zusatzstoffe in Frage; die üblichen Mengen betragen 0,05 - 5 Gew.-%. Pigmente, Farbstoffe, Farbaufheller, wie Ultramarinblau, Phthalocyanine, Titandioxid, Cadmiumsulfide, Derivate der Perylentetracarbonsäure sind ebenfalls verwendbar.

15

Als Zusatzstoff kann ferner Ruß sowohl rein als auch als Masterbatch eingesetzt werden.

20

Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren wie UV-Stabilisatoren, Schmiermittel und Antistatika werden üblicherweise in Mengen von 0,01 - 5 Gew.-% verwendet, bezogen auf die gesamte Formmasse.

)

Auch Keimbildungsmittel, wie Talkum, Calciumfluorid, Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid oder feinteiliges Polytetrafluorethylen können in Mengen z.B. bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formmasse, angewandt werden.

25

Weichmacher, wie Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid, o- und p-Toluolethylsulfonamid werden vorteilhaft in Mengen bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, zugesetzt. Färbemittel, wie Farbstoffe und Pigmente können in Mengen bis zu etwa 5 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, zugesetzt werden.

30

Das Mischen der Komponenten A, B, C, D und gegebenenfalls E und F kann

20

25

30



Geruchsprüfung nach dieser Norm ist im Falle der erfindungsgemäßen Formteile im allgemeinen besser als Note 5, bevorzugt besser als Note 4, besonders bevorzugt besser als Note 3,5. Die Kohlenstoff-Emission der Formteile nach PV 3341 ist im allgemeinen  $< 50 \mu\text{g/g}$ , bevorzugt  $< 40 \mu\text{g/g}$ , besonders bevorzugt  $< 30 \mu\text{g/g}$ .

Die erfindungsgemäßen Formteile weisen weiterhin eine gute Wärmeformbeständigkeit auf. Die Vicat B-Erweichungstemperatur ist im allgemeinen  $> 130^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $> 140^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt  $> 150^\circ\text{C}$ .

Die erfindungsgemäßen Formteile weisen ferner ein gutes Wärmealterungsverhalten auf. So ist die Schlagzähigkeit der erfindungsgemäßen Formteile nach ISO 179/1eU nach 1000 Stunden dauernder Wärmelagerung bei  $130^\circ\text{C}$  im allgemeinen  $> 25 \text{ kJ pro m}^2$ , bevorzugt  $> 30 \text{ kJ pro m}^2$ . Die Bruchdehnung der erfindungsgemäßen Formteile ist nach 1000 Stunden dauernder Wärmelagerung bei  $130^\circ\text{C}$  im allgemeinen  $> 1,5\%$ , bevorzugt  $> 2\%$ .

Die erfindungsgemäßen Formteile weisen ferner gute mechanische Eigenschaften auf. So ist ihr Elastizitätsmodul im allgemeinen  $> 6000$ , bevorzugt  $> 6500 \text{ MPa}$ , ihre Streckspannung im allgemeinen  $> 100$ , bevorzugt  $> 110 \text{ MPa}$ , ihre Schlagzähigkeit nach ISO 179/1eU im allgemeinen  $> 40$ , bevorzugt  $> 45 \text{ kJ pro m}^2$ , ihre Schlagzähigkeit ohne vorherige Wärmelagerung nach ISO 179/1eA, im allgemeinen  $> 6 \text{ kJ pro m}^2$  und ihre HDT B (gemessen nach ISO 75, Ausführungsform B) im allgemeinen  $> 190^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $> 200^\circ\text{C}$  und ihre Fließfähigkeit (MVR  $250^\circ\text{C}/10 \text{ kp}$  Auflagekraft)  $> 20$ , bevorzugt  $> 40 \text{ g/cm}^3$ .

Die erfindungsgemäßen Formteile weisen, auch nach 1000 h dauernder Wärmelagerung bei  $130^\circ\text{C}$ , bei  $-30^\circ\text{C}$  kein Splitterverhalten im Durchstoßversuch (2 und 3 mm Plattendurchmesser, gemäß ISO 6603/2) auf.

Die erfindungsgemäßen Formteile eignen sich aufgrund ihrer hohen

Wärmeformbeständigkeit, ihrer guten Wärmealterungsbeständigkeit, ihren guten mechanischen Eigenschaften sowie ihrer guten Oberflächeneigenschaften für eine Vielzahl von Anwendungen. Nur beispielhaft seien genannt: Kameragehäuse, Stutzen für Ferngläser, Wrasenkanal für Dunstabzugshaben, Teile für Dampfkochtöpfe, Gehäuse für Heißluftgrill und Pumpengehäuse.

Aufgrund der oben genannten Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Formteile insbesondere für Anwendungen in Kraftfahrzeugen.

Erfindungsgemäße Formteile sind daher insbesondere aus den erfindungsgemäßen Formmassen hergestellte Teile wie Lichtschaltergehäuse, Lampengehäuse, Gehäuse für die Zentralelektrik, Steckerleisten, Steckverbinder, Gehäuse für ABS-Regler, Kennzeichentafelträger sowie Gepäckträgerdachleisten.

Aufgrund ihres guten Emissionsverhaltens sind die erfindungsgemäßen Formteile insbesondere für Anwendungen im Kraftfahrzeug-Innenraum geeignet. Erfindungsgemäße Formteile sind daher insbesondere aus den erfindungsgemäßen Formmassen hergestellte Abdeckungen, Ablagefächer, Instrumententafelträger, Türbrüstungen, Teile für die Mittelkonsole sowie Halterungen für Radio und Klimaanlage, Blenden für die Mittelkonsole, Blenden für Radio, Klimaanlage und Aschenbecher, Verlängerungen der Mittelkonsole, Stautaschen, Ablagen für die Fahrer und Beifahrertür, Ablagen für die Mittelkonsole, Bauteile für den Fahrer- und den Beifahrersitz, wie Sitzverkleidungen, Defrosterkanal, Innenspiegelgehäuse, Schiebedachelemente wie Schiebedachrahmen, Instrumentenhutzen, Instrumentenfassungen, Ober- und Unterschale für den Lenkstock, Luftführungskanäle, Luftausströmer und Zwischenstücke für Personenanströmer und Defrosterkanal, Türseitenverkleidungen, Verkleidungen im Kniebereich, Luftaustrittsdüsen, Entfrosteröffnungen, Schalter und Hebel. Diese Anwendungen stehen nur beispielhaft für denkbare Kraftfahrzeug-Innenanwendungen.



Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen für die Herstellung der genannten Formteile.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert:

5

### Beispiele:

10

Beispiele 1 bis 4 und Vergleichsbeispiel

15

Entsprechend den Angaben in der nachstehenden Tabelle 1 werden die angegebenen Mengen Polybutylenterephthalat (PBT), Standard- bzw. Recyclat-Polyethylenterephthalat (PET), Glasfasern Pfropfkautschuke P1 und P2, Copolymerisate PSAN 1, PSAN 2 und PSAN 3 und Additive in einem Schneckenextruder bei einer Temperatur von 250°C bis 270°C gemischt. Aus den dadurch gebildeten Formmassen werden die den betreffenden DIN-Normen entsprechenden Probekörper spritzgegossen.

20

P1 ist ein kleinteiliger ASA-Pfropfkautschuk mit 25 Gew.-% Acrylnitril in der SAN-Pfropfhülle mit einer mittleren Teilchengröße von ca. 100 nm.

25

P2 ist ein großteiliger ASA-Pfropfkautschuk mit einem mittleren Teilchendurchmesser von ca. 500 nm.

PSAN 1 ist ein Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit 25 Gew.-% Acrylnitril.

PSAN 2 ist ein Styrol-/Acrylnitril-Copolymerisat mit 19 Gew.-% Acrylnitril.

30

PSAN 3 ist ein Styrol-/Acrylnitril-Copolymerisat mit 35 Gew.-% Acrylnitril.

Die Beurteilung des Emissionsverhaltens erfolgte nach DV 3341 sowie nach DIN 50011 / PV 3900 C3.

5 Die Messung der Geruchsemission nach DIN 50011/PV3900 C3 erfolgte wie folgt:

10 In einem 1 l-Gefäß mit geruchsneutraler Dichtung und Deckel wurde eine Probekörpermenge von 50 cm<sup>3</sup> fest verschlossen und in einer vorgeheizten Wärmekammer mit Luftumwälzung bei 80°C während 2 Stunden gelagert. Nach Entnahme des Prüfgefäßes aus der Wärmekammer wurde das Prüfgefäß auf 60°C abgekühlt, bevor die Bewertung durch mindestens 3 Prüfer erfolgte. Die Geruchsbeurteilung erfolgt anhand der Bewertungsskala mit den Noten 1 bis 6, wobei halbe Zwischenschritte möglich sind.

15 Bewertungsskala:

Note 1	nicht wahrnehmbar
Note 2	wahrnehmbar, nicht störend
Note 3	deutlich wahrnehmbar, aber noch nicht störend
20 Note 4	störend
Note 5	stark störend
Note 6	unerträglich

25 Tabelle 2 enthält die Ergebnisse der Geruchsprüfung sowie die Ergebnisse der darüber hinaus durchgeführten mechanischen Prüfungen.

Tabelle 1:

Einsatzstoff [Gew.-%]	Vergleichs- beispiel	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
PBT	46,62	46,62	46,62	46,62
Glasfaser	20	20	20	20
PET	9	9	9	
P 1	12	3	3	
P 2		2	2	12
PSAN 1		17		
PSAN 2			16	10
PSAN 3	10			
Loxiol	0,58	0,58	0,58	0,58
Ruß	1,8	1,8	1,8	1,8

Tabelle 2:

	Vergleichs- beispiel	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Fließfähigkeit nach MVR 250/10 [cm <sup>3</sup> /10 min]	18	16	58	25
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,391	1,388	1,367	1,372
Schlagzähigkeit nach ISO 179/1eU	49	48	52	53
Kerbschlagzähigkeit nach ISO 179/1eA [kJ/m <sup>2</sup> ]	6,7	7,0	7,2	7,6
Elastizitätsmodul nach DIN 53457 [MPa]	6850	7600	7600	6800
Bruchspannung nach DIN 53457 [MPa]	103	118	120	103
Bruchdehnung nach DIN 53457 [%]	2,4	2,3	2,5	2,4
Durchstoßarbeit nach ISO 6603/2 [Nm]	2,5	2	3	3
HDT nach ISO 75 B [°C]	208	207	205	203
Geruchsprüfung nach PV 3900 C3 [Note]	4	3,5	3	3,5
Kohlenstoff-Emission nach PV 3341 [µg C/g]	70	38	28	38

d) 1 bis 50 Gew.-% Glasfasern als Komponente D,

5

e) 0 bis 25 Gew.-% weitere, mit den Komponenten A und/oder C homogenen mischbare oder in diesen dispergierbare, verträgliche Polymere als Komponente E,

10 f) 0 bis 10 Gew.-% übliche Zusatzstoffe wie UV-Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Gleit- und Entformungsmittel als Komponente F.

2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A besteht aus

15

a1) 60 bis 99 Gew.-% Polybutylenterephthalat und

a2) 1 bis 40 Gew.-% Polyethylenterephthalat.

20 3. Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B besteht aus

b1) 50 bis 90 Gew.-% einer teilchenförmigen Pfropfgrundlage B1 aus den Monomeren

25

b11) 75 bis 99,9 Gew.-% eines  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylesters der Acrylsäure als Komponente B11,

30

b12) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines polyfunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen als Komponente B12 und

b13) 0 bis 24,9 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomere als Komponente B13,

35

und



5

b2) 10 bis 50 Gew.-% einer Pfropfaufgabe B2 aus den Monomeren

b21) 50 bis 90 Gew.-% eines vinylaromatischen Monomeren als Komponente B21 und

10

b22) 10 bis 50 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril als Komponente B22.

15

4. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten B21 und/oder C1 unsubstituiertes Styrol sind.

5. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B1 aus den Komponenten B11 und B12 besteht.

20

6. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B zu 10 bis 90 Gew.-% aus einem kleinteiligen Pfropfcopolymerisat mit einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 200 nm und zu 10 bis 90 Gew.-% aus einem großteiligen Pfropfcopolymerisat mit einer mittleren Teilchengröße von 250 bis 1000 nm besteht.

25

7. Formteile aus Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6

8. Formteile nach Anspruch 7 mit einem oder mehreren der Merkmale:

30

- Kohlenstoff-Emission nach PV 3341  $< 40 \mu\text{g C/g}$

- Ergebnis der Geruchsprüfung nach DIN 50 011/PV 3900 besser als Note 4;

35

- Vicat B-Erweichungstemperatur  $> 145 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

- Bruchdehnung nach DIN 53457 nach 1000 h dauernder Wärmelagerung bei 130°C > 2%.

**9. Formteile nach Anspruch 8 für den Innenraum von Kraftfahrzeugen.**

10. Verwendung von Formmassen, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 6  
15 definiert sind, zur Herstellung von Formteilen für den Innenraum von Kraftfahrzeugen.

BASF Aktiengesellschaft

1. Oktober 1998

NAE 19980620 IB/XS/mo5

**Zusammenfassung**

5

Gegenstand der Erfindung ist eine glasfaserverstärkte thermoplastische Formmasse, enthaltend, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis D und gegebenenfalls E und F, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

10

a) 10 bis 97 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polyesters als Komponente A,

b) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines teilchenförmigen Pfcopolymerisats mit einer Glasübergangstemperatur der Weichphase unterhalb von 0°C und einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 1000 nm als Komponente B,

c) 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines Copolymerisats aus den Monomeren

15

c1) 50 bis 90 Gew.-% mindestens eines vinylaromatischen Monomeren als Komponente C1 und

c2) 10 bis 25 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril

als Komponente C2,

als Komponente C,

20

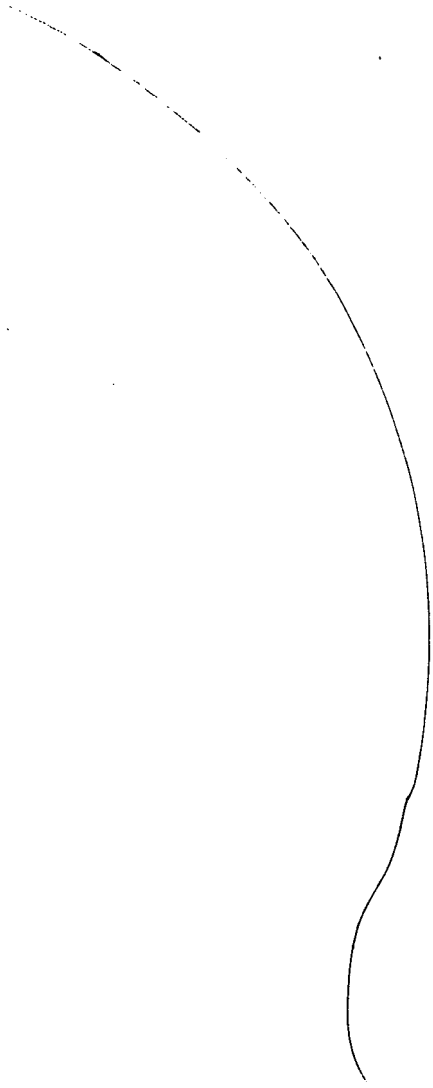
d) 1 bis 50 Gew.-% Glasfasern als Komponente D,

e) 0 bis 25 Gew.-% weitere, mit den Komponenten A und/oder C homogenen mischbare oder in diesen dispergierbare, vertragliche Polymere als Komponente E,

25

f) 0 bis 10 Gew.-% übliche Zusatzstoffe wie UV-Stabilisatoren, Oxidationsverzögerer, Gleit- und Entformungsmittel als Komponente F.

Gegenstand der Erfindung sind auch Formteile aus diesen Formmassen für den Innenraum von Kraftfahrzeugen sowie die Verwendung der Formmassen zur Herstellung der Formteile.



111